



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 196 18 111 A 1**

51 Int. Cl.⁸:
B 32 B 7/00
B 32 B 27/08
B 32 B 27/16
B 32 B 7/12
B 29 C 47/26
// B32B 27/32,27/34,
B65D 65/40

21 Aktenzeichen: 196 18 111.9
22 Anmeldetag: 6. 5. 96
43 Offenlegungstag: 13. 11. 97

DE 196 18 111 A 1

71 Anmelder:
Tetra Laval Holdings & Finance S.A, Pully, CH

74 Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 40597 Düsseldorf

72 Erfinder:
Reiners, Ulrich, Dr., BC Venray, NL; Jaccoud,
Bertrand, Sivrize, CH; Golding, Barry, Brussels, BE

56 Entgegenhaltungen:
US 50 85 904
EP 05 73 664 A1
EP 05 45 856 A1
DE-Z.: Neue Verpackung 11, 1991, S.20-22;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Transparente, siegelbare Mehrschichtenbarrierefolien

57 Die Erfindung betrifft eine transparente Mehrschichtenbarrierefolie mit einer hohen Reißfestigkeit, die wie folgt aufgebaut ist:

- a) eine Trägerschicht aus Polyamid,
- b) eine Sperrschicht aus einem Halbmetalloxid,
- c) eine Haftvermittlerschicht,
- d) eine Schicht aus Polyethylen niedriger Dichte (LDPE),
- e) eine Haftvermittlerschicht,
- f) eine Siegelschicht aus einem Ionomer-Polymeren.

Die Schichten (d) und (e) können optimal eingefügt werden, um die Menge an Ionomer-Polymerem, das für die Siegelschicht benötigt wird, zu reduzieren.

DE 196 18 111 A 1

Best Available Copy

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine siegelbare Mehrschichtenbarrierenfolie mit einer hervorragenden Bruchfestigkeit, einer hohen Transparenz und einem guten Hot Tack, was wichtig ist um die Folie als Schlauch-

beutelfolie einsetzen zu können. Darüber hinaus verfügt die Folie über eine exzellente Reißfestigkeit. In der Lebensmittelindustrie werden verderbliche Produkte wie beispielsweise Frischfleisch, Schinken, Wurst und die daraus hergestellten Erzeugnisse in sogenannten Barrierefolien verpackt. Diese Lebensmittel werden dann entweder in einer definierten Gasatmosphäre (MAP-packages=Modified Atmosphere Packages) oder aber in Vakuum (Vakuumpackungen) verpackt. Bei der MAP-Packung wird die Umgebungsluft produktabhängig durch unterschiedliche Gemischungen ersetzt. Typische Beispiele von Gaszusammensetzungen sind für Frischfleisch CO_2/O_2 -Mischungen und für Würste Gasmischungen aus CO_2 und N_2 . Dementsprechend müssen die Folien als Verpackungsmaterial eingesetzt werden, die Barriereeigenschaften gegenüber den oben genannten Gasen aufweisen.

Um die verpackten Waren im Läden in vertikalen Regalen anbieten zu können, müssen die Verpackungen darüber hinaus über eine Aufhängungsvorrichtung (Loch) in dem Siegelnahbereich verfügen.

Es gibt eine Vielzahl von Folien mit Barriereeigenschaften. Seit langem bekannt sind Folien mit dem prinzipiellen Aufbau: Polyamid (PA)/Ethylenvinylalkohol (EVOH)/Polyethylen (PE) oder Polystyrol (PS)/Ethylenvinylalkohol (EVOH)/Polyethylen (PE) oder Polyesterterephthalat (PET)/Polyvinylidenchlorid (PVDC)/Polyethylen (PE). Der Nachteil dieser Folien besteht darin, daß sie oftmals Chlorid-Moleküle beinhalten und nicht über eine ausreichende Transparenz verfügen.

Darüber hinaus sind noch Folien mit Barriereeigenschaften bekannt, bei denen die Barrierschicht aus einem Metall oder einem Halbmetall besteht.

Dieses Metall- oder Halbmetall wird zum Beispiel auf eine Trägerfolie als dünne Schicht aufgetragen, indem diese Folie einem elektrischen Feld, Druck und einer Atmosphäre, die besagtes Metall oder Halbmetall beinhaltet, ausgesetzt wird (EP-B-516804).

Eine andere Methode die Trägerfolie mit den Metallen oder Halbmetallen zu beschichten wird in der europäischen Patentanmeldung 469 926 offenbart. In einer zunächst evakuierten Kammer wird das Metall oder Halbmetall mittels einer Lichtbogenentladung von einem strömenden Gas auf die Trägerfolie appliziert. Der Gas enthält eine dampfförmige Organosiliziumverbindung, eine Sauerstoffkomponente und ein Inertgas.

Aus der europäischen Patentanmeldung 385 054 ist eine Barrierefolie, die als Aroma- und Gasbarriere dient, bekannt. Diese Folie enthält zwei Sperrschichten, die aus Siliziumdioxid bestehen. Dadurch, daß die Barrierefolie jedoch zwei Sperrschichten enthält, ist ihre Herstellung aufwendig und es mangelt der Barrierefolie an Transparenz und Farbneutralität.

In der europäischen Patentanmeldung 622 181 wird eine Barrierefolie offengelegt, die aus einer Sperrschicht und sechs anderen Schichten besteht. Die Sperrschicht beinhaltet anorganische Substanzen wie SiO_x oder Al_2O_3 .

Durch die große Anzahl an Schichten ist diese Folie jedoch relativ dick und deshalb ist sie auf einer horizontalen Schlauchbeutelmaschine schlecht zu verarbeiten. Ferner ist die Folie auch noch unflexibel, was sich ebenfalls als nachteilig bei Schlauchbeutelverpackungen herausgestellt hat.

Aus der europäischen Patentanmeldung 545 856 ist eine Barrierefolie für Verpackungen bekannt, die zumindest zwei Kunststoffschichten und eine Sperrschicht aus einem Metall oder Halbmetall beinhaltet.

Ein bedeutendes Merkmal dieser Folie ist, daß die beiden Kunststoffschichten aus demselben Kunststoffmaterial wie zum Beispiel aus Polyolefinen, Polyestern oder Polyamiden gefertigt sein müssen.

Eine symmetrisch aufgebaute Folie der allgemeinen Struktur A/B/A hat jedoch immer den Nachteil, daß durch die Thermoeigenschaften der äußeren Kunststoffschichten Probleme bei der Siegelung auftreten. Speziell symmetrisch aufgebaute Folien, die Polyesterterephthalat (PETP) enthalten, haben keinen Hot Tack, auch wenn amorphes PETP verwendet wird. Symmetrisch aufgebaute Folien aus Polyamid können bei tiefen Temperaturen überhaupt nicht gesiegelt werden. Symmetrische Folien aus Polyethylene haben hingegen schlechte mechanische Eigenschaften wie zum Beispiel Durchstechfestigkeit oder Steifigkeit.

In der WO 93/12923 wird das Herstellungsverfahren eines Verpackungsmaterials offenbart. Das Verpackungsmaterial besteht aus einer Trägerschicht, einer Sperrschicht aus Siliziumdioxid und einer Siegelschicht, die miteinander laminiert sind. Der Trägerfilm besteht aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyester und für die Siegelschicht können Materialien wie Polyethylen, Polypropylen, ein EthylenNinylacetat Copolymeres oder Ionomere eingesetzt werden. Gemäß diesem Herstellungsverfahren wird die thermoplastische Siegelschicht durch Extrusionsbeschichtung auf die Siliziumdioxidschicht aufgetragen, wobei die Dicke der Siegelschicht pro Beschichtungsvorgang 30 μm nicht überschreiten darf. Falls eine größere Dicke als 30 μm gewünscht wird, muß der Beschichtungsvorgang mehrmals wiederholt werden, was das Herstellungsverfahren aufwendig gestaltet. Darüber hinaus verfügt die Folie nicht über eine befriedigende Transparenz.

Der vorliegenden Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde eine mehrschichtige, siegelbare, flexible, chlorfreie, leicht herstellbare Barrierefolie zu entwickeln, die eine verbesserte Transparenz und eine exzellente Bruch- und Reißfestigkeit hat und die als Verpackungsmaterial für verderbliche Lebensmittel speziell für Wurst eingesetzt werden kann.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die erfindungsgemäße Bereitstellung einer Mehrschichtenbarrierefolie mit der folgenden Sequenz von Schichten:

- a) eine Trägerschicht aus Polyamid,
- b) eine Sperrschicht aus einem Halbmetalloxid,
- c) eine Haftvermittlerschicht,
- d) eine Schicht aus Polyethylen niederer Dichte (LDPE),

- e) eine Haftvermittlerschicht,
f) eine Siegelschicht aus einem Ionomer-Polymeren.

Die Schichten (d) und (e) können gegebenenfalls eingefügt werden, um die Menge an Ionomer-Polymerem, das für die Siegelschicht benötigt wird, zu reduzieren.

Das Polyamid für die Trägerschicht ist, gemäß der vorliegenden Erfindung, zum Beispiel ein Polyamid 6 (Polycaprolactam); Polyamid 11, Polyamid 12, (Polylaurinlactam); Polyamid 6,6, (Polyhexamethylenadinsäure); Polyamid 6,10, (Polyhexamethylensebacinsäure); Polyamid 6,12, (Polyhexamethylenedodecanamid); oder Polyamid 6-3-T, (Polytrimethylenhexamethylenterephthalamid) oder eine Mischung der genannten Polyamiden.

Das Polyamid ist ein nichtorientiertes Polyamid, vorzugsweise ein Polyamid 6 oder Polyamid 6,6 mit einer Dichte zwischen 1,0 und 1,2 g/cm³ und einem Schmelzindex zwischen 210 und 225°C.

Die maximale Zugfestigkeit σ_R sollte im Bereich zwischen 30–40 N/mm² und der Widerstand gegen Weiterreißen im Bereich zwischen 50–80 N/mm² liegen.

Die Trägerschicht (a) wird mit einem Halbmetall beschichtet. Das bevorzugte Halbmetall ist Siliziumdioxid der allgemeinen Formel SiO_x, wobei x zwischen 1,2 und 2,0 liegen sollte. Das SiO_x wird auf eine Seite der Trägerschicht appliziert und sollte eine Dicke zwischen 10 und 50 nm haben.

Die gemeinsame Dicke der Trägerschicht (a) und der Sperrschicht (b) liegt im Bereich zwischen 10 und 30 µm, wobei eine Dicke von 15 bis 20 µm bevorzugt wird.

Die Schichten (a) und (b) werden mit der nächstfolgenden Schicht durch eine Haftvermittlerschicht (c) verbunden. Passende Kaschierklebstoffe sind die aus dem Stand der Technik bekannten auf Acrylat oder Polyurethan basierenden Kaschierklebstoffe, wobei lösemittelfreie Kaschierklebstoffe bevorzugt werden. Die Kaschierklebstoffe werden in einer Menge zwischen 1,5 und 4 g/m² aufgetragen. Die Dicke der Haftvermittlerschicht kann zwischen 1 und 6 µm betragen, wobei eine Dicke zwischen 1,5 und 2,5 µm bevorzugt wird.

Da einerseits für die Siegelschicht eine gewisse Dicke benötigt wird und andererseits Ionomer-Polymere relativ teuer sind, können wahlweise eine LDPE-Schicht (d) und eine Haftvermittlerschicht (e) in die erfindungsgemäße Mehrschichtbarrierefolie eingefügt werden, um die benötigte Ionomer-Polymer Menge, die für die Siegelschicht benötigt wird, zu reduzieren.

Das in Schicht (d) eingesetzte Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) sollte eine Dichte zwischen 0,9225 und 0,9335 g/cm³ aufweisen. Der Schmelzindex sollte in einem Bereich zwischen 0,5 und 8,0 g/10 min, vorzugsweise zwischen 1 und 3 g/10 min (gemessen nach ASTM D 1238) liegen.

Als Haftvermittlerschicht zwischen der LDPE- und der Ionomer-Polymer Schicht sollte vorzugsweise ein mit Maleinsäureanhydrid gepfropft Polyethylen verwendet werden.

Die Siegelschicht ist erfindungsgemäß eine Ionomer-Polymer Siegelschicht. Typische Ionomer-Polymere sind zum Beispiel Copolymere eines Olefins und eines Monomeren, das eine Carboxylgruppe enthält. Das Carboxylgruppen haltige Polyolefin kann in einer Mischung mit einer metallischen Substanz eingesetzt werden, wobei die metallische Substanz in einem Bereich zwischen 20 und 100 Gew.-% zu dem Carboxylgruppen haltigen Polyolefin zugemischt werden kann. Die metallische Substanz kann Na oder Zn sein, wobei Zn-salze bevorzugt werden.

Eine wichtige Eigenschaft des Ionomeren-Polymeren ist dessen hoher Schmelzindex, der in einem Bereich zwischen 12 und 20, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 13 und 15 g/10 min liegen sollte, so daß die Folie bei relativ niedrigen Temperaturen gesiegelt werden kann. Diese Temperatureigenschaften sind bei der MAP-Technologie hilfreich, um zu vermeiden, daß hohe Siegeltemperaturen das Füllgut schädigen.

Die gesamte Dicke der Schichten (d), (e) und (f) sollte zwischen 10 und 70 µm, vorzugsweise zwischen 25 und 55 µm betragen.

Die Siegelschicht der Folie kann die üblichen Gleit- und Antiblockmittel wie z. B. Erucasäureamid, Polyalkylsiloxan wie z. B. Polymethylsiloxan und Siliziumdioxid enthalten. Als weitere Additive können alle oder einzelne Schichten Stabilisatoren der bekannten Art enthalten.

Die erfindungsgemäße Mehrschichtenbarrierefolie wird hergestellt, in dem die Trägerschicht (a) mit SiO_x in einer Vakuumkammer mittels eines chemischen Beschichtungsprozesses (CVD-Technologie) in einem Plasma beschichtet wird. Die Schichten (f) und gegebenenfalls (d) und (e) werden in einem üblichen Blasextrusionsverfahren hergestellt und dann durch eine Haftvermittlerschicht mit der beschichteten Trägerschicht verbunden.

Mit der erfindungsgemäßen Folienstruktur wird eine Mehrschichtenbarrierefolie zur Verfügung gestellt, die nicht nur über eine exzellente Transparenz ohne Gelbstich, sondern auch über eine sehr gute Siegelbarkeit, einen hervorragenden Bruchfestigkeit und eine exzellente Reißfestigkeit verfügt.

Darüber hinaus war es überraschend, daß die erfindungsgemäße Folie auf horizontalen Schlauchbeutelmaschinen zu Verpackungen verarbeitet werden kann, ohne daß die Sperrschicht beschädigt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Mehrschichtenbarrierefolie als Verpackungsmaterial auf horizontalen Schlauchbeutelmaschinen, um Lebensmittel, speziell verderbliche Lebensmittel wie Frischfleisch, Schinken, Wurst und Brot zu verpacken. Wurst oder Brot sind bevorzugte Verpackungsgüter.

Während des Verpackungsprozesses wird die erfindungsgemäße Folie zu einer Schlauch geformt, in den die zu verpackenden Güter unter Austausch der Atmosphäre durch ein Inertgas eingefüllt werden. Danach wird der Schlauch an drei Seiten versiegelt.

Bedingt durch die erstaunliche Bruch- und Reißfestigkeit der erfindungsgemäßen Folie können die Nähte der Verpackung als Aufhängevorrichtung für die verpackten Waren eingesetzt werden. Diese wird dadurch erreicht, daß eine Naht so breit gemacht wird, daß ein Loch mit einem Durchmesser zwischen 0,5 und 3 cm in diese Naht gestanzt wird. Dieses Loch kann dann als Aufhängevorrichtung für die verpackten Lebensmittel eingesetzt werden.

Beispiele

Beispiel 1

Eine 18 µm dicke Polyamid-6-Trägerschicht wird in einer Vakuumkammer mittels der CVD-Technologie mit SiO_x beschichtet.

In einem separaten Prozeß werden die Schichten (d), (e) und (f) anhand eines üblichen Blasfolienextrusionsverfahren hergestellt, wobei:

Schicht (d) eine 20 µm dicke LDPE-Schicht mit einem Schmelzindex von 2 g/10 min und einer Dichte von 0,9225 g/cm³ ist,

Schicht (e) eine 10 µm dicke Schicht aus mit Malein-Säureanhydrid gepfropftem Polyethylen ist und

Schicht (f) eine 10 µm dicke Ionomer-Polymer-Schicht mit einem Schmelzindex von 12 g/10 min ist, die Zn als Metallverbindung enthält.

Der geblasene Film wird in einem separaten Verfahrensschritt mit der mit SiO_x beschichteten Trägerschicht zusammenlaminiert, wobei als Kaschierklebstoff ein lösemittelfreier auf Polyurethan basierender Zweikomponentenkleber verwendet worden ist. Die Auftragsmenge des Kaschierklebstoffs beträgt 1,4 g/m² und was einer Dicke der Haftvermittlerschicht von ca. 2 µm entspricht.

Vergleichsbeispiel 1

Eine Mehrschichtenfolie mit dem Schichtenaufbau ABACDE wird durch Co-Extrusion hergestellt, wobei die Schichten DE beglasene und die Schichten ABA gegossene Schichten sind und:

Schicht (A) aus 10 µm dickem Polyamid-6 besteht,

Schicht (B) eine 5 µm dicke Ethylenvinylalkohol (EVOH) Schicht ist

Schicht (C) ein lösemittelfreier auf Polyurethan basierender Zweikomponentenkleber ist und die Auftragsmenge des Zweikomponentenklebers 5,0 g/m² beträgt,

Schicht (D) ein mit Malein-Säureanhydrid gepfropftem Polyethylen ist und

Schicht (E) eine Ionomer-Polymer-Schicht mit Zn als metallischer Verbindung und einem Schmelzindex von 10 g/10 min ist.

Beide Folien (Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1) wurden auf einer Schlauchbeutelmaschine vom Typ Ilapak Delta mit einer Geschwindigkeit von 10 m/min (Foliengeschwindigkeit) verarbeitet. Die Verpackungen haben ein Loch im Siegelnahtbereich mit einem Durchmesser von 20 mm, an dem die Verpackung aufgehängt werden kann.

Um die Reißfestigkeit beider Folien zu untersuchen, wurden die Verpackungen jeweils an einer 12 mm starken Metallstange aufgehängt. Danach wurde an das untere Ende der Verpackungen jeweils ein Gewicht von 4 kg angeklemt und eine Zeitmessung gestartet. Ein zusätzliches Gewicht von 500 g wurde jeweils in Intervallen von einer Minute angehängt bis das Loch in dem Siegelnahtbereich ausriß. Das höchste Gesamtgewicht mit dem die Verpackung eine Minute lang belastet werden konnte wurde notiert. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Darüber hinaus wurde noch bei beiden Folien die Sauerstoffdurchlässigkeit gemäß der ASTM D 3985-81, 23°C, 50% r.h. Vorschrift bestimmt. Auch diese Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

	Einheit	Folie Beisp. 1	Folie Vergleichsbeisp. 1
Reißfestigkeit	kg	9,0	5,0
Sauerstoff-durchlässigkeit	cm ³ /m ² /d/bar	0,53	0,61

Es zeigt sich deutlich, daß die Folie gemäß Beispiel 1 gegenüber der Folie gemäß Vergleichsbeispiel 1 in allen Belangen bessere Resultate aufweist.

Patentansprüche

1. Eine siegelbare, flexible und transparente Mehrschichtenbarrierefolie enthaltend die folgende Sequenz von Schichten:

- a) eine Trägerschicht aus Polyamid,
- b) eine Sperrschicht aus einem Halbmetalloxyd,
- c) eine Haftvermittlerschicht,
- d) eine Schicht aus Polyethylen niedriger Dichte (LDPE),

- e) eine Haftvermittlerschicht,
f) eine Siegelschicht aus einem Ionomer-Polymeren, wobei die Schichten (d) und (e) gegebenenfalls vorliegen können.
2. Eine Mehrschichtenbarrierefolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamid ein nicht orientiertes Polyamid, vorzugsweise Polyamid-6 oder Polyamid-6,6 verwendet wird. 5
 3. Eine Mehrschichtenbarrierefolie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbmetail-oxid ein SiO_x ist.
 4. Eine Mehrschichtenbarrierefolie gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß x eine Zahl zwischen 1,2 und 2,0 ist.
 5. Eine Mehrschichtenbarrierefolie gemäß den Ansprüchen 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht (c) lösemittelfrei ist. 10
 6. Eine Mehrschichtenbarrierefolie gemäß den Ansprüchen 1—5, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht (e) aus einem Maleinsäureanhydrid gefropftem Polyethylen besteht.
 7. Eine Mehrschichtenbarrierefolie gemäß den Ansprüchen 1—6, dadurch gekennzeichnet, daß das Ionomer-Polymer vorzugsweise ein Zn-Salz beinhaltet und einen Schmelzindex zwischen 12 und 20, vorzugsweise zwischen 13 und 15 g/10 min hat. 15
 8. Eine Mehrschichtenbarrierefolie gemäß den Ansprüchen 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (b) eine Dicke zwischen 10 und 50 nm hat.
 9. Eine Mehrschichtenbarrierefolie gemäß den Ansprüchen 1—8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten (a) und (b) gemeinsam eine Dicke zwischen 10 und 30 μm , vorzugsweise zwischen 15 und 20 μm haben. 20
 10. Eine Mehrschichtenbarrierefolie gemäß den Ansprüchen 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten (c), (d), (e) und (f) gemeinsam eine Dicke zwischen 10 und 70 μm , vorzugsweise zwischen 25 und 55 μm haben.
 11. Verpackungen aus einer Mehrschichtenbarrierefolie gemäß den Ansprüchen 1—10 für Lebensmittel, vorzugsweise für Frischfleisch, Schinken, Wurst oder Brot. 25
 12. Verfahren zum Verpacken von verderblichen Lebensmitteln, vorzugsweise Frischfleisch, Schinken, Wurst und Brot in einer Mehrschichtenbarrierefolie gemäß den Ansprüchen 1—10 auf einer horizontale Schlauchbeutelmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie zu einem Schlauch geformt, mit dem zu verpackenden Gütern unter Austausch der Atmosphäre gegen ein Inertgas gefüllt und dann an drei Seiten versiegelt wird. 30
 13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eines der Versiegelungsnähte soweit verbreitert wird, daß ein Loch mit einem Durchmesser zwischen 0,5 und 3 cm hineingestanzt werden kann.
 14. Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtenbarrierefolie gemäß den Ansprüchen 1—10, dadurch gekennzeichnet, daß: 35
 - die Sperrschicht (b) gemäß einer Vakuum Plasma Technologie auf die Trägerschicht (a) aufgebracht wird
 - die Schichten (f) und gegebenenfalls (d) und (e) auf einem Folienblasextruder als eine 1—3schichtige extrudierte Folie hergestellt werden und
 - die beschichtete Trägerschicht und die 1—3schichtige extrudierte Schlauchfolie mit einer vorzugsweise lösemittelfreien Haftvermittlerschicht (c) miteinander laminiert werden. 40

Best Available Copy

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)